

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat

(c) 2002 EPO. All rts. reserv.

8901647

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 1245562 A2 890929 <No. of Patents: 002>

PHOTOELECTRIC CONVERSION DEVICE COATED WITH CARBON FILM AND  
MANUFACTURE THEREOF (English)

Patent Assignee: SEMICONDUCTOR ENERGY LAB

Author (Inventor): YAMAZAKI SHUNPEI; FUKUI TAKESHI; FUKADA TAKESHI;  
SAKAMA MITSUNORI; AMACHI NOBUMITSU; SAKAMOTO NAOYA; KODAMA  
MITSUFUMI; TAKAYAMA ICHIRO

IPC: \*H01L-031/02; H01L-027/14; H01L-031/08

Derwent WPI Acc No: C 89-329014

JAPIO Reference No: 130581E000156

Language of Document: Japanese

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date
JP 1245562	A2	890929	JP 8872893	A	880326 (BASIC)
JP 2700247	B2	980119	JP 8872893	A	880326

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 8872893 A 880326

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2002 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

02947962 \*\*Image available\*\*

PHOTOELECTRIC CONVERSION DEVICE COATED WITH CARBON FILM AND  
MANUFACTURE THEREOF

PUB. NO.: 01-245562 [JP 1245562 A]

PUBLISHED: September 29, 1989 (19890929)

INVENTOR(s): YAMAZAKI SHUNPEI

FUKUI TAKESHI

FUKADA TAKESHI

SAKAMA MITSUNORI

AMACHI NOBUMITSU

SAKAMOTO NAOYA

KODAMA MITSUFUMI

TAKAYAMA ICHIRO

APPLICANT(s): SEMICONDUCTOR ENERGY LAB CO LTD [470730] (A Japanese  
Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 63-072893 [JP 8872893]

FILED: March 26, 1988 (19880326)

INTL CLASS: [4] H01L-031/02; H01L-027/14; H01L-031/08

JAPIO CLASS: 42.2 (ELECTRONICS -- Solid State Components)

JAPIO KEYWORD: R096 (ELECTRONIC MATERIALS -- Glass Conductors)

JOURNAL: Section: E, Section No. 865, Vol. 13, No. 581, Pg. 156,  
December 21, 1989 (19891221)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To reinforce the mechanical strength of abrasive resistance and so on of the surface of a photoelectric conversion part and to prevent the generation of the improper operation of the title device, which is caused by static electricity, by a method wherein a carbon film or a thin film containing carbon as its main component, which has a Vickers hardness of a specified value or higher, is provided on the photoelectric conversion part as an abrasion-resistant layer.

CONSTITUTION: A carbon film, in particular a carbon film containing 25mol% or less hydrogen in carbon, or a film containing carbon of a P, I or N-type conductivity type as its main component is formed on a photoelectric conversion material and a metallic material or an organic material for a photoelectric conversion device 1. In the case of the formation of the film containing carbon as its main component, a plasma CVD device of an RTR system is used, part of reactive gas is diluted with hydrogen, the ratio of methane to hydrogen is set as methane:hydrogen=1:1, for example, a cooling liquid is put in through 8 and is excluded to 8' and a temperature on a surface, whereon the film is formed, is held at 150--100<=. Thus, a carbon film of an amorphous structure, wherein C-C bonds having a Vickers hardness of 2000kg/mm(sup 2) or more are formed in large numbers with plasma, or an amorphous structure having a crystallite structure is formed. By forming a carbon film on the upper surface of a substrate into a carbon film of a conductivity of 1X10(sup 7)-1X10(sup 13).omega.cm, the improper operation of the title device, which is caused by static electricity, can be prevented.

## ⑫ 公開特許公報(A)

平1-245562

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成1年(1989)9月29日

H 01 L 31/02  
27/14  
31/08

A-6851-5F

C-7377-5F

H-6851-5F 審査請求 未請求 請求項の数 5 (全6頁)

⑥ 発明の名称 炭素膜がコートされた光電変換装置およびその作製方法

⑦ 特 願 昭63-72893

⑧ 出 願 昭63(1988)3月26日

⑨ 発 明 者 山 崎 舜 平 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

⑩ 発 明 者 福 井 毅 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

⑪ 発 明 者 深 田 武 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

⑫ 発 明 者 坂 間 光 範 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

⑬ 出 願 人 株式会社半導体エネルギー研究所 神奈川県厚木市長谷398番地

最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

炭素膜がコートされた光電変換装置およびその作製方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 光電変換部上にビッカース硬度として2000kg/cm<sup>2</sup>以上を有する炭素または炭素を主成分とする薄膜が耐摩耗層として設けられていることを特徴とする炭素膜がコートされた光電変換装置
2. 特許請求の範囲第1項において、光電変換部は光電変換材料、金属材料、あるいは光電変換材料、金属材料、有機樹脂材料、あるいは光電変換材料、金属材料、有機樹脂材料、無機材料よりなり、該材料上に密接して設けられたことを特徴とする炭素膜がコートされた光電変換装置
3. 特許請求の範囲第1項において、耐摩耗層として設けられた炭素または炭素を主成分とする薄膜が、電気伝導度  $1 \times 10^1 \sim 1 \times 10^{12} \Omega$

cm<sup>2</sup>であることを特徴とした光電変換装置。

4. 特許請求の範囲第1項において、光電変換部に設けられた炭素または炭素を主成分とする薄膜に、透明導電膜が設けられたことを特徴とする光電変換装置
5. 光電変換装置を炭化水素気体または該気体と水素または不活性気体との混合気体の導入されたプラズマ雰囲気内に保持し、前記材料に密接してビッカース硬度として2000kg/cm<sup>2</sup>以上を有する炭素または炭素を主成分とする被膜を形成することを特徴とする炭素膜がコートされた光電変換装置の作製方法

## 3. 発明の詳細な説明

## 「発明の利用分野」

本発明は光学的バンド巾が1.0eV以上特に2.0～5.5eVを有する炭素または炭素を主成分とする被膜を光電変換装置上、特に光電変換部にコーティングすることにより、機械ストレスに対する耐摩耗保護材とすることにより、コンピューターを始めとする情報処理機器、ファクシミリ等の情報

読み取り手段等に、広く応用を可能にしようとする光電変換装置に関するものである。

#### 「従来技術」

従来例において、炭素膜は200～1000℃と高温でしか得られないとされており、炭素膜が条件によっては、室温(プラズマにより150℃程度まで表面が昇温する)またはそれ以下の温度での作製方法でも十分な硬度を有せしめ得ることはできなかった。

また、従来例において、光電変換装置の光電変換部の耐磨耗層として、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、などの被膜が用いられてきたがいずれも硬度が十分ではなく、信頼性に欠けていた。また、最近、光電変換部の耐磨耗層として、基板ガラスを有機接着剤で貼付する方法または、有機樹脂を介して有機接着剤で貼付する方法が用いられているが、いずれの場合もガラスの電気伝導度が大きいため静電気による動作不良、至っては破損を引き起こしていた。

#### 「発明の構成」

炭素、ハロゲン元素が25原子%以下またはⅡ価またはⅤ価の不純物が5原子%以下、また窒素がR/C $\leq 0.05$ の濃度に加えられる炭素を主成分とする炭素(以下本発明においては単に炭素という)を基板上に設けた複合体を設けんとしたものである。

本発明は、さらにこの炭素が形成される基板を200℃以下好ましくは-100～150℃の従来より知られたCVD法に比べて500～1500℃も低い温度で形成せしめ、下地の光電変換材料の特性を劣化させることなく、また下地材料との界面でおこる反応を防止しつつコーティングが可能であることを実験的に見出したことを他の特徴とする。

また本発明は、この炭素にⅡ価の不純物であるホウ素を0.1～5原子%の濃度に加し、P型の炭素を設け、またⅤ価の不純物であるリン、窒素を同様に0.1～5原子%の濃度に加し、N型の炭素を設けることによりこの基板上面の炭素を $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$ 、好ましくは、 $1 \times 10^8 \sim 5 \times 10^{11} \Omega \text{cm}$ の導電性にしたことにより、静電気

本発明は、光電変換装置上、特に光電変換部上に炭素または炭素を主成分とする被膜をコーティングし、その表面での耐磨耗性等の機械的強度を補強しようというものである。特にエチレン、メタンのような炭化水素気体を直流または高周波、特に基体側に正の直流バイアスを加えた高周波電界によりプラズマを発生させた雰囲気中に導入して分解せしめることにより、C-C結合を作り、結果としてグラファイトのような非透光性の導電性または不良導電性の炭素を作るのではなく、作製条件により求められた光学的エネルギーバンド巾( $E_g$ という)が1.0eV以上、好ましくは1.5～5.5eVを有するダイヤモンドに類似の絶縁性の炭素を形成することを特徴としている。さらにこの本発明の炭素は、その硬度もビッカース硬度が2000Kg/cm<sup>2</sup>以上、好ましくは4500Kg/cm<sup>2</sup>以上、理想的には6500Kg/cm<sup>2</sup>というダイヤモンド類似の硬さを有するアモルファス(非晶質)または5～200Åの大きさの微結晶性を有する多結晶質、もしくは非晶質構造を有する炭素またはこの炭素中に水

による動作不良、至っては破損を防ごうとしたことを他の特徴としている。

また、炭素中には潤滑性向上のため、 $\text{SP}^2$ のダイヤモンド結合に加工し、 $\text{SP}^1$ のグラファイト結合成分が少ないことが好ましい。

以下に図面に従って本発明に用いられた複合体の作製方法を記す。

#### 実施例1

第1図は本発明の炭素または炭素を主成分とする被膜を形成するためのRTR方式のプラズマCVD装置の概要を示す。

図面において、ドーピング系(10)において、キャリアガスである水素を(11)より、反応性気体である炭化水素気体例えばメタン、エチレンを(12)より、Ⅱ価不純物のジボラン(水素源)(13)、Ⅴ価不純物のアンモニアまたはフォスヒンを(14)よりバルブ(28)、流量計(29)をへて反応系(30)中にノズル(25)より導入される。このノズルに至る前に、反応性気体の励起用にマイクロ波エネルギー(26)を加えて予め活性化させることは有効である。

反応系(30)では、第1のロール(4)より第2のロール(5)に補助ロール(6)、(7)を経て移動する。

この補助ロール(7)はテープ状キャリアにたるみがこないように一定の張力(テンション)を与えるべく、バネ(27)を具備する。補助ロール間には、第1の電極(2)、被形成面を具備するテープ状キャリア(1)、第2の電極(3)を有し、一対の電極(2)、(3)間には高周波電極(15)、マッチングトランス(16)、直流バイアス電源(17)より電気エネルギーが加えられ、プラズマ(40)が発生する。排気系(20)は圧力調整バルブ(25)、ターボ分子ポンプ(22)、ロータリーポンプ(23)をへて不要気体を排気する。

これらの反応性気体は、反応空間(40)で0.01~0.3torr例えば0.1torrとし、高周波による電磁エネルギーにより0.1~5KWのエネルギーを加えられる。直流バイアスは、-200~600V(実質的には-400~+400V)を加える。なぜなら、直流バイアスが零のときは自己バイアスが-200V(第2の電極を接地レベルとして)を有しているためである。反応性気体は、水素で一部を希釈した。例えばメタ

ン：水素=1:1とした。第1の電極は冷却手段(8)を有し、冷却液体を(8)より入れ、(8')に排出させ、被形成面上の温度を150~-100℃に保持させる。かくしてプラズマにより被形成面上にビッカース硬度2000kg/cm<sup>2</sup>以上を有するとともに、熱伝導度2.5W/cm deg以上のC-C結合を多数形成したアモルファス構造または微結晶構造を有するアモルファス構造の炭素を生成させた。さらにこの電磁エネルギーは50W~1KWを供給し、単位面積あたり0.03~3W/cm<sup>2</sup>のプラズマエネルギーを加えた。このプラズマ密度が大きい場合、また予めマイクロ波で反応性気体が励起されている場合は、5~200人の大きさの微結晶性を有するセミアモルファス構造の炭素を生成させることができた。成膜速度は100~1000Å/分を有し、特に表面温度を-50~150℃とし、直流バイアスを+100~300V加えた場合、その成膜速度は100~200Å/分(メタンを用いマイクロ波を用いない場合)、500~1000Å/分(メタンを用いマイクロ波を用いた場合、またはエチレンを用いマイクロ波を用いた場合)を得た。

これらはすべてビッカース硬度が2000kg/mm<sup>2</sup>以上を有する条件のみを良品とする。もちろんグラファイトが主成分ならばきわめて柔らかく、かつ黒色で本発明とはまったく異質なものである。

この反応生成物は光電変換装置(1)が冷却媒体(9)により冷却され、この上面に被膜として形成される。反応後の不純物は排気系(20)よりターボ分子ポンプ、ロータリーポンプを経て排気される。反応系は0.001~10torr代表的には0.01~0.5torrに保持されており、マイクロ波(26)、高周波のエネルギー(15)により反応系内はプラズマ状態(40)が生成される。特に励起源が1GHz以上、例えば2.45GHzの周波数にあっては、C-H結合より水素を分離し、さらに周波数が0.1~50MHz例えば13.56MHzの周波数にあってはC-C結合、C=C結合を分解し、-C-C-C-結合を作り、炭素の不對結合手同士を互いに衝突させて共有結合させ、安定なダイヤモンド構造を局部的に有した構造とさせ得る。

かくして光電変換装置の光電変換材料および金

属または有機材料上に炭素特に炭素中に水素を25モル%以下含有する炭素またP、IまたはN型の導電性を有する炭素を主成分とする被膜を形成させることができた。

#### 「実施例2」

第2図(A)は実施例1の作製方法によって得られた炭素を用いた光電変換装置の例である。(A)は光電変換材料(3)を少なくとも一方の電極を透明電極で設けた、導電膜で挟んだ光電変換装置の例である。本実施例においては、透明絶縁基板(1)上に、透光性電極(2)、光電変換材料(3)、透明電極(4)と積層し、フォトリソグラフィーで導光窓(21)を明け、電極(5)を設け、その上に実施例1の作製方法によって炭素膜をつけた。このとき炭素膜の下に有機材料または無機材料あるいはその両方を設けてもかまわない。このとき炭素膜(6)を0.03~5μm、好ましくは0.1~3μmの厚さに設けたものである。このとき、保護層が極めて薄く、硬度がビッカース硬度で2000kg/cm<sup>2</sup>以上、好ましくは4000kg/cm<sup>2</sup>以上と十分硬いため、焦点

精度がよく、HFPの向上に役立ち、高解像を実現し、耐摩耗性、炭素膜特有の高平滑性等、多くの特性を併用して、有効に用いている。

### 「実施例3」

第3図(A)、(B)は実施例1の作製方法によって得られた炭素を用いた光電変換装置の例である。第3図(A)は断面図、(B)は正面図を示す。この光電変換装置は透明絶縁基板(1)上に光電変換材料(2)を形成し、導光窓(21)を形成する。その上にくし形に共通電極(4)と個別電極(3)を形成する。その上に実施例1の作製方法によって炭素膜をつけた。このとき炭素膜の下に、有機材料あるいは無機材料、あるいはその両方を設けてもよい。このとき炭素膜を $0.03 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ の厚さに設けたものである。

このときビッカース硬度 $2000 \text{ kg/cm}^2$ 以上に向上させることにより、光電変換装置の耐摩耗性を3倍以上に伸ばし、表面での原稿のすべりを良好にし得るための効果は著しい。

### 「効果」

以上の説明より明らかな如く、本発明は光電変換部に炭素または炭素を主成分とした被膜をコーティングして設けたものである。この複合体はすべりを助長でき、これに加えて耐摩耗性の向上ができ、さらに加えて電気伝導度が静電気除去に適しているため、その工業的価値は計り知れないものである。特にこの炭素が $150^\circ\text{C}$ 以下の低温で形成できるに対し、その硬度また基板に対する密着性がきわめて優れているのが特徴である。

### 4. 図面の簡単な説明

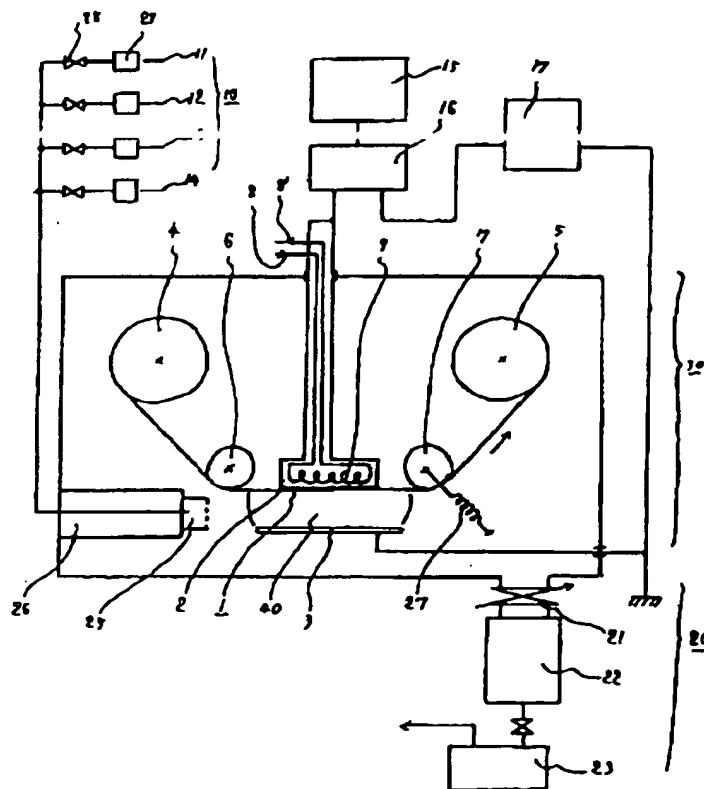
第1図は本発明の炭素または炭素を主成分とする被膜を被形成面上に作製するロール・ツー・ロール方式の製造装置の概要を示す。

第2図、第3図(A)、(B)は本発明の複合体を用いた光電変換装置である。

特許出願人

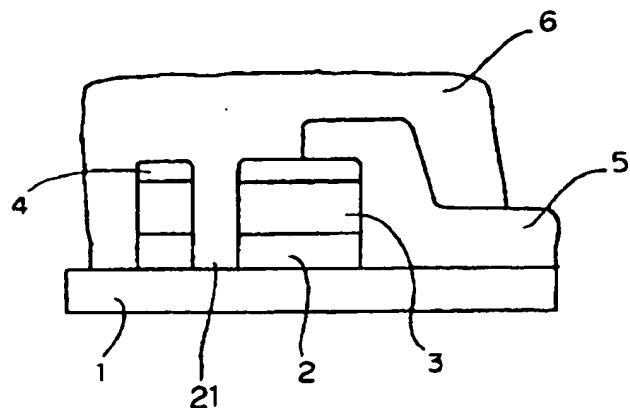
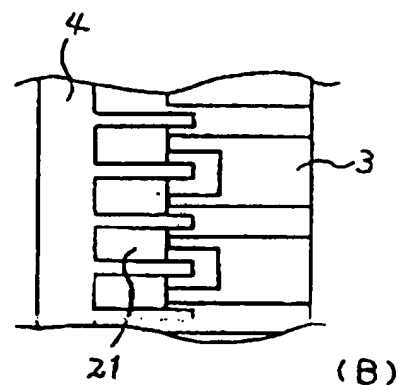
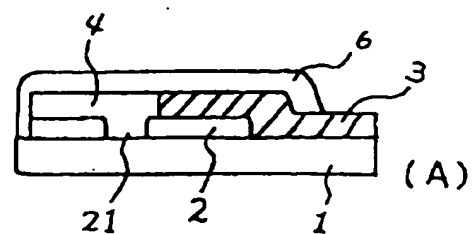
株式会社半導体エネルギー研究所

代表者 山 崎 昌 平



第1図

第 3 図



第 2 図

第1頁の続き

⑩発 明 者	天 知	伸 充	神奈川県厚木市長谷398番地	株式会社半導体エネルギー研究所内
⑪発 明 者	坂 本	直 哉	神奈川県厚木市長谷398番地	株式会社半導体エネルギー研究所内
⑫発 明 者	小 玉	光 文	神奈川県厚木市長谷398番地	株式会社半導体エネルギー研究所内
⑬発 明 者	高 山	一 郎	神奈川県厚木市長谷398番地	株式会社半導体エネルギー研究所内

手 続 補 正 書

平成元年3月18日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和63年特許願第 72893 号

2. 発明の名称

炭素膜がコートされた光電変換装置および  
その作製方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 神奈川県厚木市長谷398番地

名称 株式会社半導体エネルギー研究所

代表者 山 崎 舜 平

4. 補正命令の日付

自発

5. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の個及び発明の詳細  
な説明の欄

6. 補正の内容

特許請求の範囲

1. 光電変換部にビッカース硬度として2000Kg/cm<sup>2</sup>以上を有する炭素または炭素を主成分とする薄膜が耐摩耗層として設けられていることを特徴とする炭素膜がコートされた光電変換装置
2. 特許請求の範囲第1項において、光電変換部は光電変換材料、金属材料、あるいは光電変換材料、金属材料、有機樹脂材料、あるいは光電変換材料、金属材料、有機樹脂材料、無機材料よりなり、該材料上に密接して設けられたことを特徴とする炭素膜がコートされた光電変換装置
3. 特許請求の範囲第1項において、耐摩耗層として設けられた炭素または炭素を主成分とする薄膜が、電気伝導度 $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^{12} \Omega \text{ cm}$ であることを特徴とした光電変換装置。
4. 特許請求の範囲第1項において、光電変換部に設けられた炭素または炭素を主成分とする薄膜上に、透明導電膜が設けられたことを特

- (1)特許請求の範囲の個を別紙の通り補正する。
- (2)明細書第4頁第15行目～第16行目の「2000Kg/cm<sup>2</sup>」を「2000Kg/mm<sup>2</sup>」と補正する。
- (3)明細書第4頁第16行目、同第17行目、第8頁第5行目、第10頁第19行目、同第20行目、第11頁第16行目の「Kg/cm<sup>2</sup>」を「Kg/mm<sup>2</sup>」と補正する。

微とする光電変換装置

5. 光電変換装置を炭化物気体または該気体と水素または不活性気体との混合気体の導入されたプラズマ雰囲気に保持し、前記材料に密接してビッカース硬度として2000kg/mm<sup>2</sup>以上を有する炭素または炭素を主成分とする被膜を形成することを特徴とする炭素膜がコートされた光電変換装置の作製方法